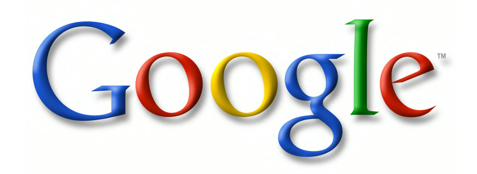
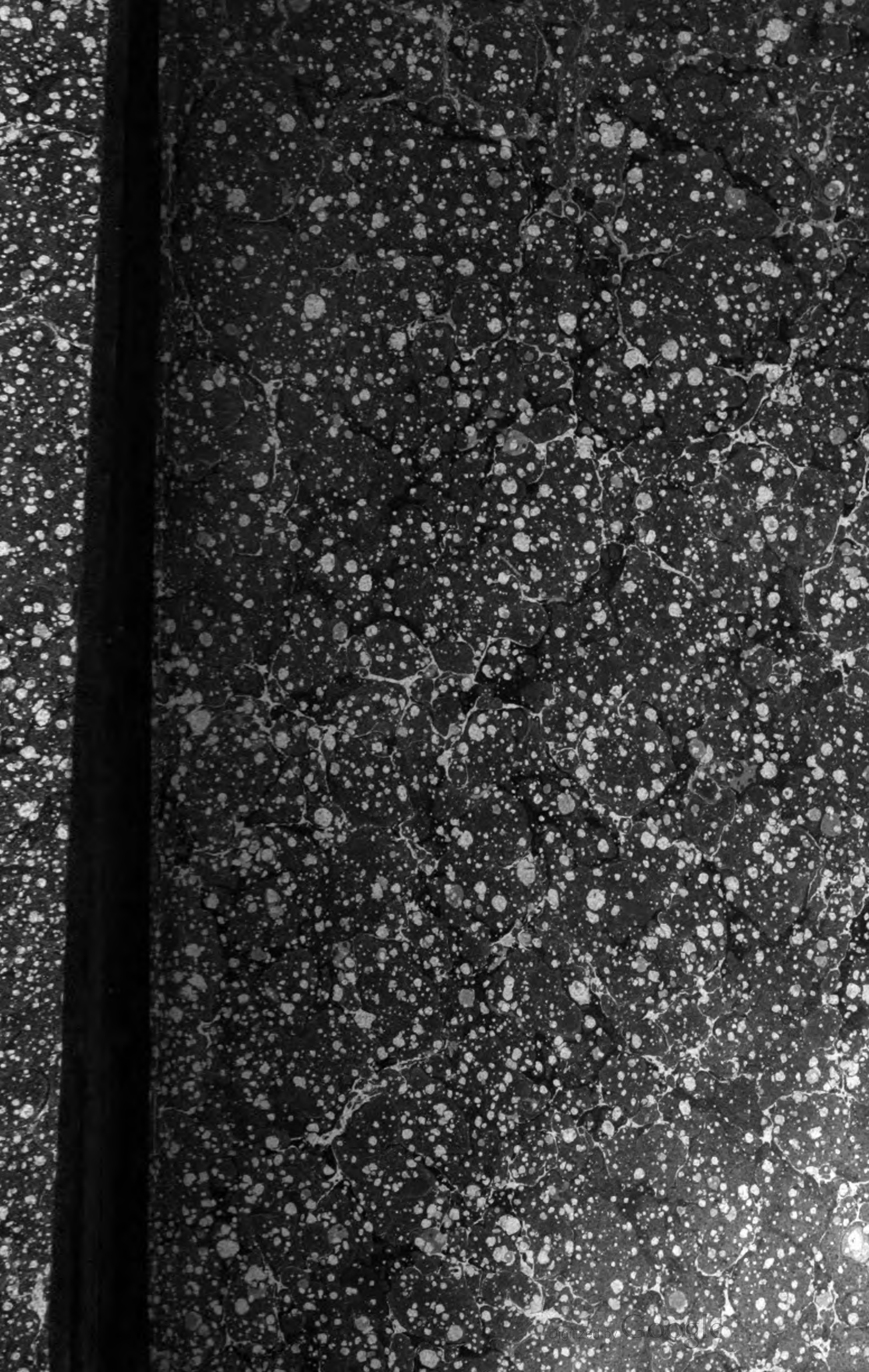


Dissertations

Carl Brodmann, Edward Miles Brown, Erich ...



/12

Ueber das

Verhalten einiger ungesättigter Verbindungen

gegen

Oxyde des Stickstoffs.

Inaugural-Dissertation

zur

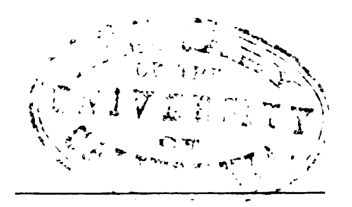
Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Fakultät der Georg-Augusts-Universitä

zu Göttingen

vorgelegt von

Dr.
W. Busse
aus Rade.



Göttingen 1892.
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei.
(W. Fr. Kaestner.)

Referent:
Herr Professor Wallach.

Tag der mündlichen Prüfung:
11. März 1892.

Seinem lieben Bruder Fritz Busse

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dass gewisse ungesättigte Verbindungen sich durch die Fähigheit auszeichnen, Stickoxyde aufzunehmen und in gesättigte Körper überzugehn. Die erste diesbezügliche Beobachtung machte der französische Chemiker Cahours im Jahre 1842, als er, bei seinen Untersuchungen über das Fenchelöl, Sternanisöl und Anisöl[1]), unter Anderem auch Stickoxyde auf das Fenchelöl einwirken liess. Das erhaltene Reactionsproduct sollte nach ihm die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}(NO)_4$ haben; N. Bunge stellte jedoch später[2]) fest, dass diese Formel nicht richtig war, dass vielmehr dem Körper die Formel $C_{10}H_{15}N_2O_3$ zukam. Dieser Forscher fand auch, dass reines Stickoxyd nicht auf das Fenchelöl einwirkt, sondern nur bei Gegenwart des Sauerstoffs der Luft; ein Umstand, den Cahours ganz übersehen hatte. Bemerkenswert ist ferner die Beobachtung Bunges, dass gewöhnliches Terpentinöl mit N_2O_3 keine additionelle Vereinigung eingeht.

Aus den Jahren 1860 u. 61 finden wir zwei Abhandlungen von Gutherie vor[3]), worin derselbe die Bildung eines Körpers $C_5H_{10}N_2O_4$ beschreibt. Er erhielt denselben, indem er gasförmige Stickoxyde in Amylen leitete,

1) A. 41, 76.

2) Z. f. Ch. 1869, 579.

3) A. 116, 248, 119, 84.

und bezeichnet diesen Versuch als das erste Beispiel der Einwirkung gasförmigen Nitrogens auf organische Substanzen ohne Eliminirung von Wasserstoff. Vergeblich bemühte sich Guthrie, N_2O und NO mit gleichem Erfolge auf Amylen einwirken zu lassen; auch gelang es ihm nicht, N_2O_3 an Naphtalin zu addiren. Bei diesem letzten Versuche ergab sich, dass kein Additions- sondern ein Substitutions-Product gebildet wurde. Ein vollständig negatives Resultat hatte auch ein Versuch, das Aethylen zu nitriren. Das gesuchte Product $C_2H_4N_2O_4$ erhielt vier Jahre später A. Semenoff[1]) durch Einleiten von trockenem Aethylen in trockenen Aether, zu dem er tropfenweis Untersalpetersäure zufliessen liess.

Die Arbeiten von Cahours, Bunge, Guthrie und Semenoff wurden später ergänzt durch die Untersuchungen von Tilden und von P. Tönnies. Ersterer zeigte[2]), dass ebenso wie Stickoxyde, so auch Nitrosylchlorid, NOCl, befähigt ist, sich an ungesättigte Verbindungen anzulagern, und bewies dieses durch die Darstellung einer ganzen Reihe neuer Körper. Sein Ausgangsmaterial bildeten verschiedene aromatische Oele, die reich an Terpenen waren. Von den zehn verschiedenen Oelen, die er auf ihr Verhalten gegen Nitrosochlorid prüfte, erwiesen sich nur das Oel aus Juniperus Sabina und das inactive Terpen indifferent, während die übrigen acht[3]) mehr oder weniger glatt die Nitrosyl-Verbindungen

$$R = NOCl$$

lieferten.

---

1) Z. f. Ch. 1864, 136.

2) Z. f. Ch. 1875, 390; 1877, 427; 1879, 979.

3) Dieses waren: amerikanisches Terpentinöl, französisches Terpentinöl, Sabina officinalis, Juniperus, Portugalessenz, Kümmelöl, Citronenöl und Bergamottöl.

Den Arbeiten von Tilden an die Seite zu stellen sind die Untersuchungen von P. Tönnies[1]) über die Einwirkungsprodukte von N_2O_3 und NOCl auf Amylen, Furfurbutylen, Tolylbutylen, Phenylbutylen, Styrol und Anethol. Diese ungesättigten Verbindungen lieferten sämtlich mit N_2O_3 Nitrite. Bei Behandlung der letzteren mit Reductionsmitteln machte sich ein auffallender Unterschied bemerkbar. Während das Anethol- und das Styrolnitrit unter Abspaltung von NH_3 in hydroxylirte Basen übergingen, gab z. B. das Furfurbutylennitrit zwei ganz verschiedene Produkte. In dem Verhalten der Nitrite bei der Reduction glaubt P. Tönnies den einzigen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Constitution gegeben. Umsetzungen mit alkoholischem Kali oder mit ähnlichen Agentien können nach seiner Ansicht keine Rückschlüsse bezüglich der Constitution gestatten, weil die Nitrite grosse Neigung besitzen, sich in isomere Verbindungen umzulagern.

Zu derselben Zeit, in der Tönnies seine Arbeiten veröffentlichte, berichtete S. Gabriel[2]) über seine Versuche bezüglich der Einwirkung von N_2O_4 auf ungesättigte Derivate der Phtalsäure. Seine Untersuchungen erstreckten sich auf Benzylidenphtalid, Aethylidenphtalid, Aethindiphtalid, Phtalimidbenzyl, ferner auf Zimmtsäure und auf Stilben. Bei allen sechs Verbindungen konnte eine Einwirkung von N_2O_4 constatirt werden.

Die Arbeiten von Gabriel wurden im Jahre 1886 abgeschlossen. Das Ergebnis der erwähnten Forschungen war also bis vor sechs Jahren eine grosse Menge von Einzelbeobachtungen, die zwar nicht ohne jeglichen

1) Ber. 11, 1511; 12, 169; 13, 1845; 17, 850; 20, 2982.

2) Ber. 18, 1257; 19, 837; 18, 2436.

Zusammenhang zu sein schienen, trotzdem aber keine einheitlichen Gesichtspunkte zu ihrer Beurteilung und Klassification darboten. Erst durch die Arbeiten von Wallach [1]) wurde das vorliegende Beobachtungsmaterial gesichtet und geordnet, und es ergab sich nun das einfache Gesetz, dass die meisten dargestellten und beschriebenen Einwirkungsprodukte von Stickoxyden auf ungesättigte Körper in den engen Rahmen der Nitrosite, der Nitrosate und der Nitrosochloride resp. -bromide und -jodide hineinpassten.

Zu dieser einfachen Lösung so vieler offenen Fragen gelangte Wallach dadurch, dass er das Verhalten der vorliegenden Additions-Producte gegen andere Agentien, insbesondere gegen Alkalien und gegen primäre und secundäre Aminbasen untersuchte. Trotz der Angabe von Tönnies, dass das einzige Mittel zur Aufklärung der Constitution der in Rede stehenden Körperklasse in der Behandlung mit Reductionsmitteln bestehe, gelang es Wallach doch, auf dem bezeichneten Wege zum Ziele zu gelangen.

Zunächst von dem Nitrosat des Amylens ausgehend, bewies er, dass dieses weder ein „Nitrokörper" noch ein „Dinitrit" sei. Da bei den Umsetzungen mit alkoholischem Kali einerseits NO_2 abgespalten, andrerseits aber zugleich ein Nitrosoproduct gebildet wurde, konnte es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in dem vorliegenden Falle das eine N-Atom in der Form der Nitrat-Gruppe indirect, das andere dagegen als Nitroso-Gruppe direct mit dem Kohlenstoff in Bindung stand. In gleicher Weise konnte in den Nitrositen und in den Nitrosochloriden die Anwesenheit von je einer Nitroso-Gruppe einerseits und von einer Nitrit-Gruppe bezw. eines Cl-Atoms andrerseits nachgewiesen werden.

1) A. 239, 1; 241, 288; 245, 241; 248, 161.

Nachdem auf diese Weise in die Natur der durch Anlagerung von Stickoxyden gewonnenen Additionsproducte Einsicht verschafft war, schien es von Wichtigkeit, Beziehungen zwischen der Constitution der ungesättigten Verbindungen einerseits und den aus ihnen dargestellten Additionsproducten andrerseits aufzufinden. Dass man bei diesbezüglichen Untersuchungen zu gewissen Gesetzmässigkeiten gelangen würde, durfte man um so eher erwarten, da man bereits wusste, dass durchaus nicht alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe in der Lage sind, Stickoxyde zu addiren.

Da für das Amylen, welches sich mit Untersalpetersäure vereinigt, von Wallach der Nachweis geliefert war, dass dasselbe ein Trimethylaethylen sei, so lag es nahe, a priori zu vermuthen, dass die bei diesem Kohlenwasserstoffe vorliegenden Atomgruppirungen die Addition von Stickoxyden begünstigen würden. Um diese Voraussetzung zu prüfen, schien es erforderlich, eine möglichst grosse Auswahl von ungesättigten Körpern auf ihr Verhalten gegen Stickoxyde zu prüfen. Dieser Gedanke war die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit. Als dieselbe bereits abgeschlossen war, erschien eine Abhandlung von Angelo Angeli [1]), welcher dieselbe Idee zu Grunde liegt. Angeli wählte als Beobachtungsmaterial das Apiol, das Safrol, Eugenol und Methyleugenol, ferner die entsprechenden Iso-Verbindungen, das Isapiol, das Isosafrol, das Isoeugenol und Isomethyleugenol. Von diesen Körpern erwiesen sich nur die Iso-Verbindungen, welche die Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{-C}\!>\!C = C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{CH_3}$ enthalten, der Einwirkung von salpetriger Säure zugänglich, während bei den übrigen, welche die Gruppe $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{-C}\!>\!C = C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}$ aufweisen, keine

1) Ber. 24, 3994.

Bildung von Nitrositen beobachtet wurde. Diese Resultate stehen nicht in Widerspruch mit den von mir im Folgenden dargelegten Versuchen. Beide Untersuchungsreihen lassen indessen vor der Hand noch kein abschliessendes Urteil zu.

Die von mir in der angedeuteten Richtung untersuchten ungesättigten Verbindungen waren zunächst das Caprylen $C_{10}H_{20}$, das Monobromcaprylen $C_{10}H_{19}Br$, das Monobromisobutylen C_4H_7Br, das Monobromamylen C_5H_9Br, das Dibenzalaceton $C_{17}H_{14}O$ und das m-Dinitrodibenzalaceton $C_{17}H_{12}N_2O_6$, endlich das Diphenyldichloraethylen, $C_{14}H_{10}Cl_2$.

Die Untersuchung dieser Körper, welche in der zweiten Hälfte des experimentellen Teiles dieser Arbeit näher beschrieben ist, hat zu dem Ergebniss geführt, dass nur das Monobromamylen dem Anscheine nach befähigt ist, mit Stickoxyden einen krystallinischen Körper zu liefern. Das erhaltene Monobromamylennitrosat C_5H_9Br, N_2O_4 ist ein äusserst interessanter Körper, der sich leider durch grosse Zersetzlichkeit auszeichnet. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, genau stimmende Analysen zu erhalten. Das Zersetzungsprodukt war, wie es schien, nicht einheitlich, sondern ein Gemenge verschiedener Körper. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Material lieferte Analysen, die zwar unter sich übereinstimmten, aus denen sich aber keine rationelle Formel ableiten liess. Diese Verhältnisse wiederholten sich bei dem Reactionsprodukt, welches resultirte, als ich die eben besprochene Substanz mit rauchender Salpetersäure behandelte.

Bei den übrigen, oben angeführten ungesättigten Verbindungen wurde in keinem Falle die Bildung eines festen Additionsproduktes beobachtet. Es lieferten daher

diese Untersuchungen für den Zweck dieser Arbeit ziemlich ungünstige Resultate. Um so mehr war ich dagegen vom Glück begünstigt, als ich in gütigem Einverständniss seitens des Herrn Professor Roser meine Versuche auf das Methylinden ausdehnte.

Das Methylinden $C_{10}H_{10}$ ist, wie schon der Name sagt, das nächste Homologe des Indens C_9H_8, eines Kohlenwasserstoffs, der die Muttersubstanz einer Reihe von Verbindungen bildet, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie neben einem Benzolkern noch einen fünfgliedrigen Ring im Molekül aufweisen, wie folgendes Schema zeigt:

Dementsprechend schreibt man dem Inden und dem Methylinden folgende Formeln zu:

CH
CH
CH_2
Inden.

C—CH_3
CH
CH_2
Methylinden.

Schon früher hat O. Wallach auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche diese beiden Kohlenwasserstoffe in ihren Bindungsverhältnissen mit dem Pinen $C_{10}H_{16}$ haben. In der That fällt, wenn man die Formel des Pinens, wie dieselbe von Wallach entwickelt ist,

H—C—C_3H_7
HC CH_2
HC CH
C—CH_3

mit den beiden obigen vergleicht, besonders bei dem Methylinden eine gewisse Analogie sofort ins Auge. Da nun das Pinen sich durch die Leichtigkeit auszeichnet, mit der es die Bildung eines Nitrosochlorides eingeht, so durfte man vermuthen, dass das Methylinden sich in dieser Hinsicht ähnlich verhalten würde. Durch den Versuch wurde diese Annahme vollkommen gerechtfertigt: Es ergab sich, dass bei der Behandlung von Methylinden mit Nitrosylchlorid die Anlagerung des NOCl fast noch glatter vor sich ging als beim Pinen. Der erhaltene Körper $C_{10}H_{10}$, NOCl liess sich leider nicht umkrystallisiren und musste daher in roher Form analysirt werden. Mit Alkalien und Aminbasen reagirte er sehr leicht; indessen gingen diese Umsetzungen in den meisten Fällen unter Bildung von unangenehmen Nebenprodukten vor sich, sodass es nicht möglich war, die erwarteten Verbindungen in reiner Form zu erhalten. Trotzdem gelang es in einem Falle, die Schwierigkeiten zu überwinden und das Einwirkungsprodukt, das Methylindennitrolbenzylamin, zu isoliren. Nachdem durch die Darstellung dieser Nitrolbase das Methylindennitrosochlorid genügend charakterisirt war, wurden die bei der Einwirkung von NOCl auf Methylinden erhaltenen Nebenprodukte einer genauen Untersuchung unterworfen. Mit grosser Mühe gelang es, aus den bei dieser Reaction, durch Filtration des Nitrosochlorides, erhaltenen Laugen eine Substanz zu isoliren, die sich durch ihr ganzes Verhalten sowohl, als auch durch die Analyse als identisch mit dem Körper erwies, den ich später durch Einwirkung von N_2O_3 auf das Methylinden erhielt. Dieses Produkt, das Nitromethylinden $C_{10}H_9NO_2$, erwies sich schon in seinen physikalischen Eigenschaften so verschieden von dem entsprechenden Nitrosochlorid, dass die Gleichartigkeit beider Ver-

bindungen schon dadurch unwahrscheinlich erscheinen müsste. In der That zeigten denn auch die in genügender Anzahl ausgeführten Analysen, dass der vorliegende Körper, welcher sich übrigens durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnet, keineswegs das erwartete Methylindennitrit $C_{10}H_{10}N_2O_3$ war, sondern dass vielmehr in demselben ein Substitutionsprodukt vorlag, dem die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_2$ zukommt. Nachdem diese Thatsache erkannt war, handelte es sich darum, festzustellen, in welcher Art der Stickstoff mit dem Indenreste in Bindung stand. Die zur Beantwortung dieser Frage nach verschiedenen Richtungen hin unternommenen Versuche lieferten in allen Fällen Produkte, welche leider nicht genügend rein erhalten werden konnten. Indessen lässt sich doch aus den hierbei gemachten Beobachtungen in befriedigender Weise der Schluss ziehen, dass in der Verbindung $C_{10}H_9NO_2$ ein Nitroderivat des Methylindens vorliegt. Den sicheren Beweis hierfür konnte ich aus den erwähnten Gründen nicht erbringen; erschwert wurde die Lösung dieser Aufgabe auch noch dadurch, dass bisher keine einzige Beobachtung über die Bildung eines Nitroindens vorliegt, und somit die charakteristischen Eigenschaften dieser neuen Körperklasse bislang noch vollkommen unbekannt sind.

Der Erfolg, den ich bei den bisher erwähnten Untersuchungen über das Methylinden hatte, veranlasste mich, die Versuche mit diesem Kohlenwasserstoffe noch weiter auszudehnen. Zunächst wurde versucht, durch Addition von Brom und Wiederabspaltung von HBr ein Monobrommethylinden zu erhalten, um diesen Körper als Analogon zu dem Monobromamylen auf sein Verhalten gegen Stickoxyde hin zu untersuchen. Es stellte sich hierbei heraus, dass das Monobrommethylinden gegenüber der Einwirkung

von Stickoxyden sich indifferent verhielt. Um daher zu prüfen, ob wirklich eine ungesättigte Verbindung vorlag, liess ich auf das Monobrommethylinden weiter Brom einwirken. Letzteres lagerte sich an. Es entstand ein Tribromid, das sich indessen unter Abspaltung von Bromwasserstoff rasch zersetzte und somit als Endprodukt der Reaction ein Dibrommethylinden, $C_{10}H_8Br_2$, lieferte.

Im Folgenden gebe ich eine genaue Beschreibung meiner Versuche. Ich habe diejenigen über das Methylinden vorangestellt, weil sie die günstigten Resultate ergeben haben und daher den Hauptteil der Arbeit ausmachen. Auch sind dieselben noch insofern von besonderem Interesse, als sie die bislang geringe Kenntniss des Methylindens nach einigen Richtungen hin erweitern.

Experimenteller Teil.

I.

Untersuchungen über das Methylinden $C_{10}H_{10}$.

1. Darstellung und Eigenschaften des Methylinden-nitrosochlorides $C_{10}H_{10}NOCl$ und der aus demselben durch Benzylamin erhaltenen Nitrolaminbase $C_{10}H_{10}NO, NH CH_2 C_6H_5$.

Das für meine Versuche als Ausgangsmaterial dienende Methylinden wurde nach der Angabe von Roser durch Condensation des Benzylacetessigesters und Trockendestillation der so erhaltenen Methylindencarbonsäure mit Natronkalk dargestellt. Bezüglich der Gewinnung des Benzylacetessigesters verfuhr ich nach der Vorschrift von Conrad und Limpach [1]) und arbeitete in der Weise, dass ich zu einer Auflösung von 18,5 gr Natrium in 200 gr Alkohol in der Kälte zunächst 104 gr Acetessigester und unmittelbar darauf 101 gr Benzylchlorid hinzufügte. Der Eintritt der Reaction machte sich sofort durch Abscheidung grosser Mengen Kochsalz bemerklich. Nach vierstündigem Erhitzen war dieselbe beendigt. Der gebildete Ester wurde mit Wasser ausgefällt und im Scheidetrichter ab-

1) A. 192, 154.

gehoben. Sodann gewaschen und mit Chlorcalium gut getrocknet, wurde er anfänglich unter gewöhnlichem Druck fractionirt. Ich machte hierbei jedoch bald die unangenehme Erfahrung, dass, entgegen den Angaben der Herren Conrad und Bischoff [1]), starke Zersetzung eintrat. Auch bei der Destillation im Vacuum war eine solche nicht zu vermeiden. Ich sah mich daher veranlasst, in späteren Fällen den Benzylacetessigester ohne vorhergehende Fractionirung der Condensation mit Schwefelsäure zu unterwerfen. Die Ausbeute an Methylindencarbonsäure erfuhr dadurch eine erhebliche Steigerung. Im Allgemeinen geht überhaupt diese letztere Reaction sehr glatt vor sich, wenn man den Ester mit der achtfachen Menge Schwefelsäure 3—4 Stunden lang stehen lässt und dafür Sorge getragen hat, dass vorher alles Chlornatrium durch Waschen mit Wasser gehörig entfernt war. Beim Aufgiessen auf Eiswasser scheidet sich sodann die Methylindencarbonsäure als schneeweisser Niederschlag ab, der indessen nicht filtrirt werden kann, sondern mit Aether ausgeschüttelt werden muss. Die aetherische Lösung wurde mehrere Male mit Wasser ausgewaschen, um jede Spur von Schwefelsäure zu entfernen, und sodann auf dem Wasserbade der Aether abdestillirt. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als reine Methylindencarbonsäure erkannt. Nach dem Trocknen wurde dieselbe mit der 3—4fachen Gewichtsmenge Natronkalk fein zerrieben und in ganz kleinen Retorten der Trockendestillation unterworfen. Das übergehende Methylinden war nur wenig verunreinigt. Es wurde zunächst mit Wasserdampf übergetrieben und sodann fractionirt. Aus 180 gr Säure

---

1) A. 204, 180.

erhielt ich 95 gr Methylinden, also ca. 95% der theoretischen Menge.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte Methylinden wurde zunächst auf sein Verhalten gegen Nitrosylchlorid geprüft. Es zeigte sich hierbei, dass die Anlagerung von NOCl in sehr glatter Weise erfolgt, wenn man zu einem Gemische von Methylinden, Amylnitrit, Eisessig und Alkohol, welches in einer guten Kältemischung kühl gehalten wird, im Verlaufe von 1 bis 2 Stunden eine Lösung von concentrirter Salzsäure in Eisessig hinzufliessen lässt. Die Reaction ist äusserst empfindlich und von den Lösungsverhältnissen, sowie von Zeit- und Temperaturumständen sehr abhängig. Ich arbeitete in der Weise, dass ich zu dem Gemische von 4 ccm Kohlenwasserstoff mit 4 ccm Amylnitrit und 14 ccm Alkohol so lange von einer Lösung von 2,5 ccm concentrirter Salzsäure in 8,5 ccm Eisessig tropfenweis hinzufügte, bis ein dicker Krystallbrei entstanden war. Letzterer wurde möglichst rasch abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol ausgewaschen, bis das Produkt eine schneeweisse Farbe zeigte. Die Ausbeute betrug auf diese Weise 25%. Nach dem Trocknen auf dem Thonteller wurde der Körper in einem nicht fest verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Hierbei ging die anfangs weisse Farbe in eine schmutzig graue über. Die so entstehenden Verunreinigungen lassen sich leicht wieder entfernen, wenn man einige Zeit unter gelindem Erwärmen mit etwas Methylalkohol digerirt. Man erhält auf diese Weise den Körper wieder als ein weisses, fein krystallinisches Pulver, welches von den üblichen Lösungsmitteln garnicht oder nur in Spuren aufgenommen wird. Gegen Wärme zeigte sich dasselbe sehr empfindlich. Aus diesem Grunde

musste von einer weiteren Reinigung abgesehen werden, und das Rohprodukt, wie es, auf dem Thonteller getrocknet, erhalten worden war, für die Analyse verwandt werden. Letztere lieferte folgende Werthe:

1. 0,0770 g S. gaben 0,0527 g Ag Cl.
2. 0,2164 „ „ „ 12,2 ccm N (T. = 13°; b = 758 mm).
3. 0,1218 „ „ „ 0,0613 g H_2O u. 0,2536 g CO_2.
4. 0,1590 „ „ „ 9,0 ccm N (T. = 21°; b = 750 mm).
5. 0,1602 „ „ „ N (T. = ; b = 755 mm).
6. 0,0761 „ „ „ 0,0520 g Ag Cl.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

Berechnet für $C_{10}H_{10}NOCl$	Gefunden		
C = 61,4	57,6		
H = 5,1	5,6		
N = 7,16	6,65	6,35	6,30
Cl = 18,2	16,93	16,82	

Die gefundenen Zahlen stehen in Proportion gemäss den Werthen der Formel $C_{10}H_{10}NOCl$.

Gefunden . . . . H:N:Cl:C = 1,18 : 1,4 : 3,56 : 12,12
Berechnet für
$C_{10}H_{10}NOCl$ . . . H:N:Cl:C = 1,0 : 1,4 : 3,55 : 12,0

Das benutzte Material enthielt also geringe Beimengungen, wahrscheinlich anorganischer Natur.

Das Methylindennitrosochlorid erwies sich, wie schon früher erwähnt wurde, als sehr wenig geeignet für die Umsetzungen mit Aminbasen. Nur die Einwirkung von Benzylamin führte zu der gewünschten Nitrosobase. Zu der Ausführung dieses Versuches löste ich 1,5 g Benzylamin in ca. 10 g Alkohol, fügte sodann 0,9 g Methylindennitrosochlorid hinzu und erhitzte nun so lange zum

Sieden, bis eine klare, tief dunkel gefärbte Flüssigkeit entstanden war. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein braunes Oel, durchsetzt mit kleinen Krystallnadeln, aus. Nachdem alles zu einer festen Masse erstarrt war, wurde filtrirt, und der Rückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis alles Benzylamin entfernt war. Das feste Produkt wurde sadann mit Aether aufgenommen, und in die trockene aetherische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Das Hydrochlorid der Base schied sich hierbei als gelber Niederschlag aus. Es wurde nach dem Filtriren in heissem Wasser, dem etwas Alkohol beigefügt war, gelöst und mit etwas Thierkohle behandelt. Hierdurch wurden die vorhandenen Farbstoffe zum Teil entfernt. Die Base wurde nun mit NH_3 ausgefällt und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin schliesslich rein erhalten. Dieselbe zeigte folgende Eigenschaften: Beim Erhitzen färbt sie sich allmählich gelb bis braun und schmilzt sodann unter teilweiser Zersetzung bei 132^0 bis 135^0. Beim raschen Erhitzen beobachtete ich einen constanten Schmelzpunkt von 139^0. In Alkohol erwies sie sich leicht löslich, sehr schwer dagegen in siedendem Ligroin. Aus letzterem Liquidum schied sie sich in festen einzelnen Krystallen aus. Das salzsaure Salz krystallisirt in rhombischen Blättchen, die in verdünntem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. An der Luft zeigte dasselbe in trockenem Zustande die Neigung, gelb zu werden, in Lösung wurde diese Veränderung in erhöhtem Masse beobachtet. Die gelbe Farbe ging in diesem Falle rasch in roth und schliesslich in dunkelbraun über. Sehr auffallend war es, dass es nicht gelang, ein Platindoppelsalz von der Base zu erhalten.

Zwei Cl-Bestimmungen des Hydrochlorides der Base gaben folgende Resultate:

1. 0,1579 g Subst. lieferten 0,0735 g AgCl
2. 0,1043 g „ „ 0,0495 g AgCl

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{10}<{NO \atop NHCH_2C_6H_5}$; HCl	I.	II.
Cl = 11,72 %	11,5 % Cl	11,75 % Cl

Untersuchung der bei der Darstellung des Methylindennitrosochlorides entstandenen Nebenprodukte.

Obgleich die Bildung des Methylindennitrosochlorides dem Anscheine nach sehr glatt verlief, hatte sich doch ergeben, dass die Ausbeute ziemlich schlecht war und im Durchschnitt nur ca. 25 % betrug. Sehr nahe lag daher die Frage, was aus dem, nicht in der gewünschten Weise umgesetzten Methylinden geworden war. Die zu ihrer Beantwortung angestellten Versuche waren mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft und haben daher einen grösseren Aufwand an Zeit und Mühe erfordert, als für diesen Zweck eigentlich vorgesehen war. Da fernerhin die Lösung dieser Aufgabe uns über gewisse Vorgänge bei dem Entstehungsprocesse des Methylindennitrosochlorides, die auch vielleicht bei analogen Reactionen in Rücksicht zu ziehen sind, Aufschluss giebt, so möchte es wohl nicht unstatthaft sein, hierüber etwas ausführlicher zu berichten.

Die bei der Darstellung des Methylindennitrosochlorides nach dem Abfiltriren und Auswaschen des krystallinischen Productes erhaltenen Laugen zeigten anfangs noch eine grünliche Färbung, die indessen rasch in eine tief dunkele überging. Nachdem dieselben längere Zeit sich selbst überlassen geblieben waren, wurden sie mit Wasser ver-

setzt, wobei sich ein schmutziges Oel ausschied. Die ganze Masse wurde sodann in einem Kolben gesammelt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei beobachtete ich zunächst, dass eine klare gelb gefärbte Flüssigkeit überging, die starken Geruch nach Amylalkohol zeigte. Als das Destillat anfing trübe zu werden, wechselte ich die Vorlage und sammelte so eine Flüssigkeit, die mit geringen Mengen, teils eines Oeles, teils eines festen Produktes untermischt war. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis klares Wasser überging. Die festen Teilchen wurden auf einem kleinen Filter gesammelt und erwiesen sich, auf dem Thonteller abgepresst, als grob krystallinisch. Das Filtrat wurde mit dem zuerst übergegangenen Destillate vereinigt und sodann mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten dieser aetherischen Lösung hinterblieb ein gelbes zähes Oel, das bei längerem Stehen zum Teil krystallinisch erstarrte. Die von dem anhaftenden Oele sorgsam befreiten Krystalle waren augenscheinlich mit den zuerst erhaltenen identisch und wurden daher mit diesen vereinigt. Bevor ich jedoch die weitere Reinigung dieses Produktes beschreibe, möchte ich mir gestatten, über die Verarbeitung des bei der Destillation mit Wasserdampf gebliebenen Rückstandes zu berichten. Als diese Destillation unterbrochen wurde, zeigte sich in dem Kolben eine compacte schwarze Masse und darüber eine rothe Flüssigkeit, die auf ihrer Oberfläche mit einer schön schillernden Schicht von anscheinend krystallinischer Struktur bedeckt war. Da der mit Wasserdampf übergegangene Körper nur in äusserst geringen Mengen erhalten worden war, musste ich annehmen, dass in dem erwähnten Rückstande noch grössere Mengen desselben oder eines anderen Produktes enthalten sein würden. Ich filtrirte daher diesen Rückstand und brachte

ihn auf einen Thonteller. Durch siedenden Alkohol gelang es, den grössten Teil in Lösung zu bringen, aus welcher beim Erkalten eine blauschwarz gefärbte Masse sich abschied, die kaum krystallinische Form erkennen liess. Auf diesem Wege schien es unmöglich zu sein, zu einem reinen Product zu gelangen. Dagegen ergab die weitere Untersuchung, dass es möglich war, durch Extraction mit alkoholischer Natronlauge einen sauren Körper in Lösung zu bringen. Das so erhaltene Na-Salz war in Wasser löslich, beim Ansäuren mit verdünnter Salzsäure schied sich indessen sofort eine braune flockige Masse ab. Dieselbe wurde filtrirt, wieder in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt, konnte aber auch auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Keinen besseren Erfolg hatte ich, als ich versuchte, durch Destillation im Vacuum zum Ziele zu gelangen. Nachdem ich daher noch vergeblich mich bemüht hatte, den Körper durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin in reiner Gestalt zu gewinnen, schien es mir angebracht, keine weiteren Versuche mit diesem Material anzustellen, sondern mich vielmehr der Verarbeitung des oben erwähnten krystallinischen Körpers zu widmen. Derselbe wurde zunächst aus heissem Alkohol umkrystallisirt, sodann nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. In dieser Form zeigten die Krystalle einen Schmelzpunkt von 105 bis 108°. Zur definitiven Reinigung wurden sie noch einmal aus Eisessig umkrystallisirt und schmolzen nunmehr ganz glatt bei 107—108°. Durch diesen Schmelzpunkt sowie durch das ganze übrige physikalische Verhalten erwies sich der Körper als identisch mit dem jetzt zu beschreibenden Product, dem Nitromethylinden, $C_{10}H_9NO_2$, welches ich durch Behandlung von Methylinden mit salpetriger Säure erhielt. Um ganz sicher zu gehen, wurde noch eine

Stickstoff-Bestimmung ausgeführt, welche das Gesagte vollkommen bestätigte (vergl. unten).

2. Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylinden, Darstellung eines Nitromethylindens, $C_{10}H_9NO_2$.

Lässt man auf eine Lösung von Methylinden in einem grossen Ueberschuss von Eisessig und absoluten Alkohol festes Natriumnitrit unter guter Abkühlung und fortwährendem Rühren oder Schütteln einwirken, so tritt bald eine tiefblaue Färbung ein, die schliesslich in eine grüne übergeht. Zugleich setzt sich das Natriumnitrit mit dem Eisessig allmählich um, und es beginnt die Abscheidung eines weissen Niederschlags von Natriumacetat und von Nitromethylinden. Um das organische Salz zu entfernen, verfuhr ich anfangs in der Weise, dass ich den ganzen Inhalt der Röhren in Wasser schüttete. Es schied sich sodann eine grüne, zum Teil flüssige Masse aus, die beim Stehen innerhalb 2—3 Stunden eine gelbe Farbe und krystallinische Form annahm. Diese Umwandlung schien mit einer Gasentwicklung und mit einer partiellen Zersetzung des zuerst gebildeten Productes verbunden zu sein. Sehr zahlreich ausgeführte Versuche zeigten, dass der Verlauf der Reaction und die Menge der Ausbeute nur dann befriedigend waren, wenn die erforderlichen Bedingungen genau innegehalten wurden, was in diesem Falle nicht leicht war. Ich erhielt eine gute Ausbeute, wenn ich in folgender Weise operirte: 1 ccm Methylinden wurde mit 4 ccm Eisessig und 7 ccm 90% Alkohol verdünnt, und zu dieser, mit Eiswasser gekühlten Lösung, 1,25 g trockenes Natriumnitrit auf einmal zugesetzt. Durch fortwährendes Rühren mit einem Glasstabe wird die Umsetzung des Natriumnitrites mit der Essigsäure

beschleunigt. Die anfangs auftretende blaue Farbe verblasst mehr und mehr, und die beim Beginn klare Flüssigkeit liefert schliesslich einen dicken Krystallbrei. Nachdem die Operation ca. 4 Stunden fortgesetzt ist, filtrirt man rasch ab, wäscht einige Male mit absolutem Alkohol aus und bringt die Krystalle auf einen Thonteller. Das Filtrat giesst man auf Eiswasser, wobei sich noch erhebliche Mengen desselben Körpers, allerdings in ziemlich unreiner Form, abscheiden. Das auf dem Thonteller getrocknete Präparat enthält fast nur Natriumsalze als Beimengungen und wird daher nach dem Digeriren mit Wasser und einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Eisessig rein erhalten. Das durch Aufgiessen des Filtrats auf Eiswasser dagegen erhaltene Product musste mehrere Male umkrystallisirt werden, bevor es vollkommen rein war. Im Ganzen erhielt ich so aus 6 ccm Methylinden ca. 5 g rohes Nitromethylinden. Dieser Körper nun zeichnet sich durch sein grosses Krystallisationsvermögen aus. Besonders aus Eisessig kommt er in grossen rhombischen Krystallen von schwach gelber Färbung und mit glänzenden Flächen heraus. An der Luft werden dieselben rasch undurchsichtig und verwittern vermutlich unter Abgabe von Krystalleisessig. Da ich eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2O_8$ erwartet hatte, wurden mehrere Analysen von verschiedenartig dargestelltem Material ausgeführt, welche dann schliesslich zu dem Ergebniss führten, dass kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct des Methylindens vorlag, dem die Formel $C_{10}H_9NO_2$ zukommt. Das für die Analyse bestimmte Material wurde mehrere Tage im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure aufbewahrt. Der etwa anhaftende Eisessig konnte auf diese Weise leicht entfernt werden. Das so dargestellte reine Product zeigte den

Schmelzpunkt 107—108° und lieferte folgende analytische Zahlen:

1. 0,1161 g S. gaben v. = 8,2 ccmN; t = 18°, b = 757 mm
2. 0,1679 „ „ „ 0,4230 g CO_2 u. 0,0890 g H_2O
3. 0,1183 „ „ „ 0,2999 g CO_2 u. 0,0656 g H_2O
4. 0,1176 „ „ „ 0,2984 g CO_2 u. 0,0617 g H_2O
5. 0,1868 „ „ „ 0,4706 g CO_2 u. 0,0959 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden			
C = 68,6	68,7	69,1	69,2	69,2
H = 5,14	5,9	6,16	5,83	5,7
N = 8,0	8,13	—	—	—
O = 18,26				

Eine Stickstoff-Bestimmung des aus den Nitrosochloridlaugen erhaltenen Präparates von Nitromethylinden ergab 8,14 % Stickstoff.

0,1158 g S. lieferten v. = 8,3 ccm N; t = 19°, b = 751 mm.

Die Leichtigkeit, mit der sich das Nitromethylinden mittelst Na NO_2 und Eisessig bildete, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass sich dasselbe Product durch Einleiten von Stickoxyden in eine Lösung von Methylinden in Eisessig oder Alkohol ebenso glatt würde erhalten lassen. Diese Annahme fand indessen keine Bestätigung durch das Experiment.

Versuche, welche zur Aufklärung der Constitution des Nitromethylindens gedient haben.

Nachdem durch die Analyse für die eben beschriebene Substanz die Formel $C_{10}H_9NO_2$ festgestellt war, handelte es sich zunächst darum, zu ergründen, ob der Stickstoff direkt oder indirekt mit dem Kohlenstoff in Bindung stand.

In ersterem Falle musste der Körper bei der Reduction eine Base liefern, im letzteren Falle dagegen war die Bildung einer solchen ausgeschlossen. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

1 g der Nitro-Verbindung wurde in Eisessig gelöst und mit überschüssigem Zn-Staub versetzt. Die Entwicklung von Wasserstoff wurde durch Erwärmen beschleunigt. Hierbei entfärbte sich die anfangs gelbe Lösung. Nach 3 Stunden schien die Reaction beendet. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde filtrirt, und das Filtrat mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die sodann durch Ausschütteln mit Aether erhaltene aetherische Lösung wurde nach dem sorgfältigen Trocknen durch Aetzkali mit trockenem Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Es schied sich hierbei ein flockiger Niederschlag aus, der eine gelblich weisse Farbe zeigte. Derselbe wurde gesammelt und in schwach alkoholische Salzsäure aufgenommen. Beim Versetzen mit Natronlauge fiel aus dieser Lösung eine feste Base, die sich bald gelb färbte. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz, so dass damit die Entstehung einer Base bei der Reduction festgestellt war. Es war somit anzunehmen, dass der Stickstoff an Kohlenstoff direkt gebunden war. In diesem Falle durfte derselbe bei Behandlung mit verseifenden Mitteln nicht abgespalten werden. Um dieses zu prüfen, wurden 0,5 g der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure ca 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das krystallinische Product schmolz hierbei zu einem gelben Oel, welches nach beendeter Reaction beim Erkalten wieder krystallinisch wurde. Nach einmaligem Umkrystallisiren erwies es sich durch den Schmelzpunkt als unverändertes Ausgangsmaterial. Einen anderen Verlauf nahm ein in demselben Sinne unter-

nommener Versuch mit Natronlauge. Bei Behandlung des Nitro-Productes mit diesem Agens erfolgte eine Umsetzung unter Bildung eines Körpers von saurem Charakter. Es ergab sich indessen, dass auch in diesem Falle der Stickstoff-Gehalt des Reactionsproductes, das ich wegen seiner unangenehmen physikalischen Eigenschaften nicht näher untersuchen konnte, nicht wesentlich von dem des Ausgangsmaterials abwich.

Zu demselben Schlusse, den die angeführten Beobachtungen erlaubten, führte auch das Verhalten des Körpers gegen Anilin. Lag ein Nitrit vor, so musste man erwarten, dass eine Umsetzung unter Bildung eines Azokörpers vor sich gehen würde. Thatsächlich trat aber beim Kochen mit Anilin keine Reaction ein. Das zu diesem Versuche angewandte Material konnte fast vollständig wiedergewonnen werden.

Somit konnte es nur noch zweifelhaft sein, ob eine Nitroso- oder eine Nitro-Gruppe in der fraglichen Substanz anzunehmen sei. Für die Nitro-Gruppe sprach zunächst das Verhalten des Körpers beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure: Die hierbei entstehende Säure war allem Anschein nach eine Nitrosäure. Andererseits wurde die Abwesenheit einer Nitroso-Gruppe durch das Ausbleiben der Liebermann'schen Reaction angezeigt, und somit auch in negativer Weise das Vorhandensein einer Nitro-Gruppe bestätigt.

Die Versuche zur Darstellung von Methylindennitrosobromid sowie von Methylindennitrosat hatten keinen positiven Erfolg. Das Methylinden scheint demnach nicht befähigt zu sein, sich mit NOBr, bezw. N_2O_4 in additioneller Weise zu vereinigen.

3. Darstellung und Eigenschaften von Mono- und Dibrommethylinden, $C_{10}H_9Br$ und $C_{10}H_8Br_2$.

Im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen schien es, namentlich auch im Hinblick auf die unten beschriebenen Versuche mit dem Bromamylen, wünschenswert, zu wissen, ob sich die Substitutions-Producte des Methylindens bei der Einwirkung von Stickoxyden ähnlich wie ihre Muttersubstanz verhalten würden. Als Beispiel wählte ich für meine Versuche das Monobrommethylinden, welches ich leicht durch Bromirung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff aus Methylinden erhielt. Was die erstere Operation anbetrifft, so muss man, um die Entwicklung von HBr während des Bromirens zu vermeiden, sehr vorsichtig verfahren: Ich arbeitete in der Weise, dass ich 10 g des Kohlenwasserstoffes mit der dreifachen Gewichtsmenge Eisessig und mit etwas Alkohol verdünnte, die so erhaltene Lösung in eine gute Kältemischung brachte und nun vorsichtig das erforderliche Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, hinzufügte. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln gelang es mir, die Entwicklung von Bromwasserstoff zu vermeiden, was ich in Hinblick auf die bezüglichen Angaben von Roser[1]) hervorheben möchte. Das Methylinden absorbirte rasch, trotz der grossen Verdünnung und der starken Abkühlung, genau die berechnete Menge Brom. Nach beendeter Reaction goss ich die Lösung des erhaltenen Dibromides auf Eiswasser, wobei sich ein schweres Oel abschied. Die Angaben von Roser über das Verhalten des Dibromides kann ich bestätigen. Dasselbe zeigte grosse Neigung sich zu zersetzen. Es wurde daher sofort mit der, einem Molekül entsprechenden, Menge alkoholischen Natrons verseift, und

1) A. 247, 157.

so das Monobrommethylinden erhalten. Dieses präsentirte sich als ein dickes, rothes Oel, welches zum Teil in eine amorphe, feste Masse überging. Eine Brom-Bestimmung des Rohproduktes ergab, dass kein unzersetztes Dibromid mehr zugegen war, sondern fast ausschliesslich $C_{10}H_9Br$.

0,1546 g S. gaben 0,1242 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{10}Br_2$ 55,2 % Br.	
$C_{10}H_9Br$ 39,4 % Br.	34,2 % Br.

Leider erwies sich dieser Körper, $C_{10}H_9Br$, gegen die Einwirkung von Nitrosochlorid sowohl, als auch von N_2O_3 und N_2O_4 indifferent: In keinem Falle konnte das Auftreten der characteristischen Blaufärbung oder die Bildung eines krystallinischen Körpers beobachtet werden. Dieses negative Resultat veranlasste mich, das vorliegende Monobromid auf sein Verhalten gegen Brom zu prüfen, um festzustellen, dass wirklich eine ungesättigte Verbindung vorlag. Ich löste daher 2 g des Oeles in 3 g Essigaether und fügte allmählich die berechnete Menge Brom, ebenfalls mit Essigaether verdünnt, hinzu. Es trat Erwärmung ein ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. Es war also thatsächlich eine ungesättigte Verbindung vorhanden. Die Lösung, welche ihre rothe Färbung behalten hatte, wurde nun 2—3 Stunden in Eiswasser gelassen, in welcher Zeit sich reichliche Dämpfe von H Br bildeten. Als ich nunmehr mit absolutem Alkohol versetzte, fiel ein gelber Körper aus. Derselbe wurde von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und auf einem Thonteller getrocknet. Er erwies sich als amorph und war in Benzol und Essigaether leicht löslich, schwer dagegen in Alkohol und Eisessig. Eine Brom-Bestimmung zeigte, dass unverändertes Monobrommethylinden $C_{10}H_9Br$ vorlag.

Gefunden: 39,6 % Br.
Berechnet: 39,4 % „

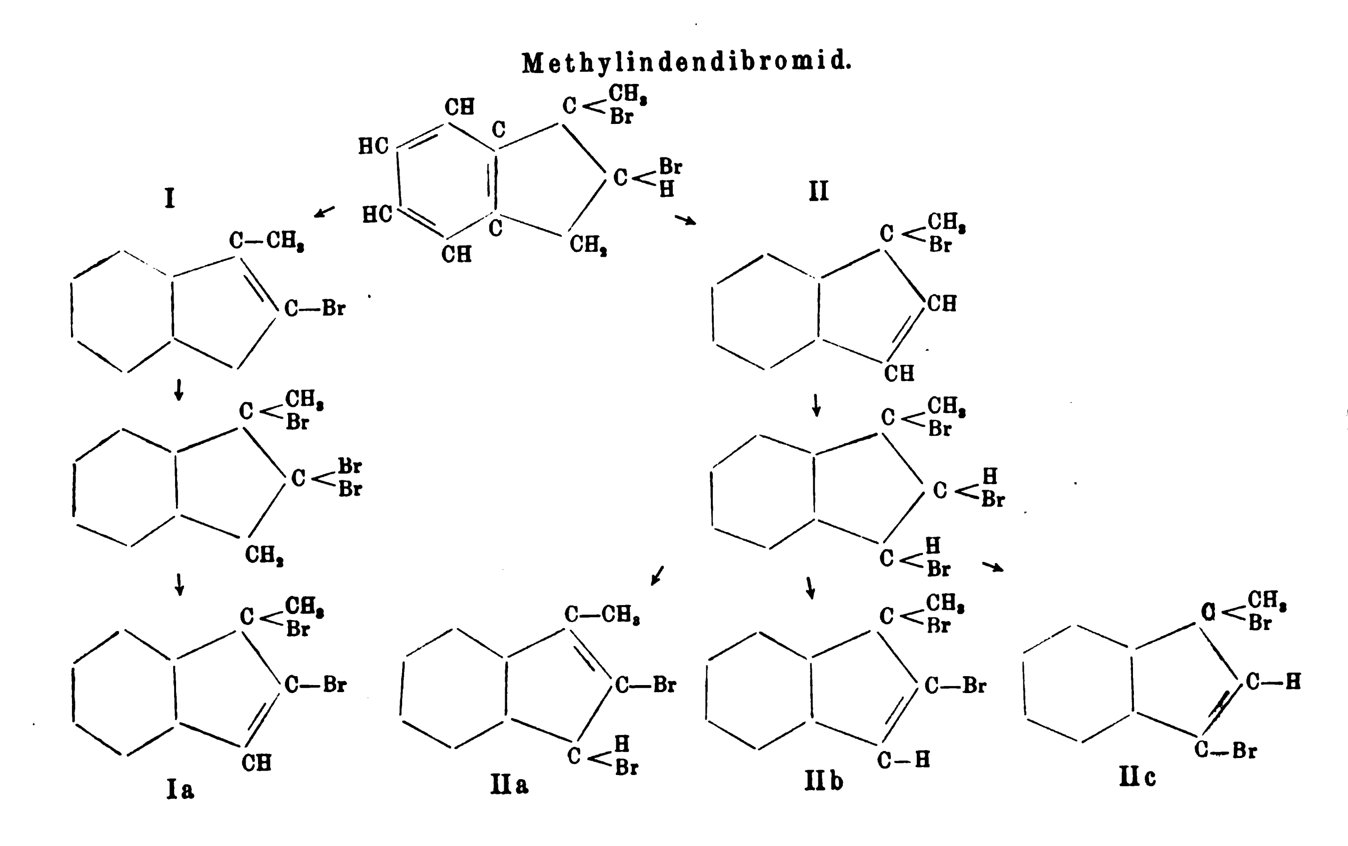
Aus dem zum Verdunsten hingestellten Filtrate schieden sich nach längerem Stehen erhebliche Mengen teils eines schweren Oels, teils eines prachtvoll krystallisirenden festen Körpers aus. Die Krystalle wurden durch Abpressen auf Fliesspapier von dem anhaftenden Oele möglichst befreit und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Essigaether in reiner Form erhalten. Dieselben zeigten einen glatten Schmelzpunkt bei 127—129°. Die Analyse ergab, dass ein Dibrommethylinden, $C_{10}H_8Br_2$, vorlag.

0,1918 g Subst. gaben 0,2917 g CO_2 u. 0,0518 g H_2O
0,1576 g „ „ 0,2054 g Ag Br

Berechnet für $C_{10}H_8Br_2$	Gefunden
C = 41,67	41,47
H = 2,77	2,99
Br = 55,55	55,49
99,99	99,95

Für dieses Dibrommethylinden lassen sich gemäss seiner Bildungsweise 3 Formeln aufstellen:

Methylindendibromid.



Formel IIb deckt sich mit Ia. Es bleiben demnach noch Ia, IIa und IIc.

Welche von diesen 3 Formeln der Wirklichkeit entspricht, ist eine Frage, die auf Grund meiner Untersuchungen nicht beantwortet werden kann.

Zur weiteren Characteristik des Dibrommethylindens habe ich noch anzuführen, dass dasselbe in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die in Essigaether leicht löslich sind, schwer dagegen in Alkohol und Eisessig. Das Brom ist sehr fest gebunden, wird aber bei Behandlung mit Na-Aethylat zur Hälfte abgespalten. Diese letztere Reaction vollzog sich unter eigenthümlichen Farbenerscheinungen. Schon beim schwachen Erwärmen mit der Lösung von Natriumaethylat nahm die Flüssigkeit eine schön carmoisinrothe Färbung an. Bei stärkerem Erhitzen ging dieselbe allmählich in violett über, während sich zugleich grosse Mengen von Chlornatrium abschieden. Das amorphe, stark gebräunte Reactionsproduct war ein neutraler Körper, der noch 34,4 % Brom enthielt. Es konnte daher nur 1 Br-Atom abgespalten sein.

II.

Untersuchungen über das Caprylen, Monobromcaprylen, Monobromisobutylen, Monobromamylen, Dibenzalaceton, m-Dinitrodibenzalaceton, Diphenyldichloraethylen.

1. Versuche mit dem Caprylen, $C_{10}H_{20}$, und dem Monobromcaprylen, $C_{10}H_{19}Br$.

Schon früher war von Wallach[1]) der Versuch gemacht worden, aus dem Caprylen eine, dem Amylennitrosat entsprechende Verbindung darzustellen Da derselbe nicht den gewünschten Erfolg gehabt hatte, unternahm ich es, das Caprylen noch einmal auf sein Verhalten gegen Stickoxyde zu prüfen, konnte indessen nur den negativen Verlauf der Reaction bestätigen.

War das Caprylen selbst also dem Anscheine nach nicht befähigt, mit Oxyden des Stickstoffs feste additionelle Verbindungen zu bilden, so schien es um so mehr von Interesse, zu untersuchen, ob auch Derivate desselben ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Als Beispiel wählte ich wieder wegen der leichten Zugänglichkeit das Monobromsubstitutionsproduct. Um es zu erhalten, verfuhr ich in folgender Weise:

25 g Caprylen wurden in 100 g Eisessig gelöst und zu dieser Lösung langsam und unter guter Kühlung Brom

1) A. 248, 161.

hinzugetröpfelt, bis die anfangs gelbe Färbung in eine rothe übergegangen war. Das entstandene Oel wurde mit Wasser ausgefällt und sodann nach dem Waschen und Trocknen mit 1 Molekül alkoholischem Kali behandelt. Die Abspaltung von K Br ging sehr glatt vor sich. Letzteres wurde mit Wasser in Lösung gebracht, während sich zugleich das Monobromcaprylen als gelbes Oel abschied. Dieses konnte nicht unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillirt werden und wurde deshalb im Vacuum fractionirt. Als es hierauf der Einwirkung von N_2O_3 und N_2O_4 ausgesetzt wurde, konnte nicht die Bildung eines krystallinischen Productes beobachtet werden.

2. Verhalten des Monobromisobutylens, C_4H_7Br, gegen Stickoxyde.

Wenn die Voraussetzung richtig war, dass die Fähigkeit ungesättigter Körper, Stickoxyde aufzunehmen, durch das Vorhandensein von 3 verschiedenen Substituenten im Aethylen bedingt sei, so musste das Monobromisobutylen, dessen Constitution durch folgende Formel ausgedrückt wird,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} H \\ Br \end{matrix}$$

sich der Einwirkung der in Rede stehenden Agentien als zugänglich erweisen. Um das für die diesbezüglichen Versuche nötige Material zu erhalten, wurden 100 g Isobutylalkohol mit derselben Menge Schwefelsäure, die mit 22 g Wasser verdünnt war, in einem Kolben anfangs schwach, später stärker erhitzt. Das entweichende Isobutylen wurde zunächst durch eine stark gekühlte Vorlage geleitet und gelangte von dort nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge in ein schwach gekrümmtes, mit Brom gefülltes Rohr. Das so entstehende Isobutylen-

bromid wurde sodann durch Waschen mit ganz verdünnter Natronlauge von beigemengtem Brom befreit und in derselben Weise, wie das Caprylenbromid, durch Verseifen mit alkoholischem Kali in das Monobromisobutylen übergeführt. Letzteres wurde durch Destillation mit Wasserdampf und Fractionirung im Vacuum gereinigt. Als es hierauf der Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure ausgesetzt wurde, bildete sich ein schweres blaues Oel. Dieselbe Beobachtung machte ich, als ich Natriumnitrit und Eisessig in Anwendung brachte. In beiden Fällen war es indessen nicht möglich, ein festes, krystallinisches Product zu erhalten.

3. Ueber das Reactionsproduct von N_2O_4 mit Monobromamylen, C_5H_9Br.

Schon früher war es Wallach[1]) gelungen, aus dem Monobromamylen durch Einwirkung von N_2O_4 ein stickstoffhaltiges Product zu erhalten. Indessen war es nicht geglückt, über die Natur des vorliegenden Körpers genügenden Aufschluss zu erhalten. Es schien demnach wünschenswert, die Untersuchungen über diesen Körper noch einmal wieder aufzunehmen.

Darstellung des Monobromamylens.

Von dem mir seitens des Herrn Prof. Wallach freundlichst zur Verfügung gestellten Amylen löste ich 100 g in 300 g Eisessig und liess von der berechneten Menge Brom so lange hinzufliessen, bis letzteres nicht mehr absorbirt wurde. Es zeigte sich, dass das Amylen kein reines Product vorstellte, da dasselbe nicht die berechnete Menge Brom aufnahm. Das entstandene Dibromid wurde

---

1) A. 241, 312.

nach dem Ausfällen mit H_2O im Scheidetrichter abgehoben und mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Sammeln und Trocknen ergab sich eine Ausbeute von 250 g Amylendibromid. Diese wurden mit der berechneten Menge (61 g) KOH in alkoholischer Lösung verseift. Die Reaction ging schon in der Kälte vor sich und entwickelte so starke Wärme, dass das ganze Gemisch ins Kochen kam und durch Eiswasser gekühlt werden musste. Nach dem Erkalten wurde das Monobromamylen ausgefällt und durch Uebertreiben mit Wasserdampf sowie durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Ueber die Einwirkung von Stickoxyden auf das Monobromamylen.

Das in der angegebenen Weise erhaltene Monobromamylen wurde nach der Vorschrift von Wallach[1]) in Eisessig gelöst und der Einwirkung von Stickoxyden ausgesetzt. Es bildete sich hierbei ein blaugrüner krystallinischer Niederschlag. Später wandte ich statt des Eisessigs Ligroin als Lösungsmittel an. Es zeigte sich, dass hierdurch die krystallinische Abscheidung des Körpers befördert wurde. Durch Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin wurde das erhaltene Product gereinigt und bildete so eine dunkelblaue fiederartige Krystallmasse, die sich am Lichte und an der Luft leicht zersetzte, wobei die anfangs intensiv blaue Färbung allmählich grün und schliesslich gelb wurde. Dass diese Farbenänderung mit einer Zersetzung des Körpers verbunden war, ging daraus hervor, dass das Gewicht eines Präparates auf einem Uhrglase in einer Nacht um nahezu 1 % abnahm. Dieselbe Veränderung erleidet der Körper in wenigen Minuten, wenn man ihn auf 100—130° erhitzt. Unter

1) A. 241, 312.

deutlicher Entwicklung braunrother Dämpfe geht die blaue Farbe in die gelbe über. Der neu entstandene Körper, von dem unten die Rede sein wird, bildet sich glatter, wenn man die alkoholische Lösung des blauen Körpers einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis Entfärbung eingetreten ist.

Das für die Analyse bestimmte Product wurde in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt und gab, so behandelt, folgende Zahlen:

1. 0,2570 g S. lieferten 0,0922 g H_2O u. 0,2420 g CO_2
2. 0,1217 g „ „ 0,0960 g AgBr u. 0,0030 g Ag
3. 0,2729 g „ „ 25,9 ccm N (t = 13°; b = 756 mm)
4. 0,2211 g „ „ 0,0800 g H_2O u. 0,2250 g CO_2
5. 0,3396 g „ „ 30 ccm N (t = 14°; b = 745 mm)
6. 0,1186 g „ „ 0,1130 g AgBr.

Berechnet für C_5H_9Br, N_2O_4	Gefunden	
C = 24,89	25,7	27,8
H = 3,74	4,0	4,02
N = 11,6	11,15	10,24
Br = 33,2	35,0	40,45

Beide Analysen, bei denen übrigens Material von verschiedenen Darstellungen vorlag, haben das Gemeinsame, dass der Gehalt an Stickstoff und Sauerstoff zu niedrig, und in demselben Verhältniss die Zahlen für C, H, Br zu hoch gefunden wurden. Es steht dieses im Einklang mit der oben erwähnten Thatsache, dass das Amylennitrosat sich sehr leicht zersetzt unter Entwicklung braunrother Dämpfe, und möchte hierdurch wohl genügende Erklärung finden. Zum Vergleiche führe ich noch die früher von Wallach gefundenen Analysen-Zahlen hier an. Diese waren:

C 24,39 %	N 9,86 %
H 3,74 %	Br 39,64 %

Das beim Erhitzen der alkoholischen Lösung des blauen Körpers erhaltene Product wurde aus verdünntem heissen Alkohol in schneeweissen, gefiederten Krystallen erhalten. Dieselben sublimirten beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Auffallend war der starke Geruch nach Campfer und die eben erwähnte grosse Flüchtigkeit. Letztere Eigenschaft machte sich bei der Ausführung der Analysen in unangenehmer Weise bemerkbar. Indessen gelang es doch, übereinstimmende Resultate zu bekommen, die allerdings keine rationelle Formel ableiten lassen. Es ist daher anzunehmen, dass ein Gemisch von verschiedenen Körpern vorlag. Folgende Analysen wurden ausgeführt:

1. 0,2048 g S. gaben 0,0694 g H_2O; 0,1774 CO_2
   0,3077 „ „ „ 21 ccm N (t = 15°; b = 748 mm)
   0,1165 „ „ „ 0,1293 g AgBr
2. 0,1252 „ „ „ 0,1368 g AgBr
3. 0,2212 „ „ „ 0,0692 g H_2O; 0,1865 g CO_2
   0,2801 „ „ „ 20 ccm N (t = 16°; b = 752 mm)
   0,0921 „ „ „ 0,1011 g AgBr
4. 0,1870 „ „ „ 0,0656 g H_2O; 0,1619 g CO_2.

Gefunden:

C =	23,61	—	23,0	23,6
H =	3,74	—	3,5	3,9
Br =	47,2	46,4	46,7	—
N =	7,88	—	8,2	—

Zum Schlusse möchte ich noch das eigenthümliche Verhalten dieses Körpers gegen rauchende Salpetersäure erwähnen. Bei Behandlung mit diesem Oxydationsmittel trat eine äusserst lebhafte Reaction ein unter stürmischer Entwicklung von Stickoxyden und unter Bildung eines neuen Productes, das in seinen äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem eben beschriebenen hatte.

Durch die Analyse wurde indessen leicht die Verschiedenheit beider Substanzen festgestellt. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Material gab folgende analytische Zahlen:

1. 0,2068 g S. gaben 18,4 ccm N ($t = 13^0$; $b = 758$ mm)
2. 0,3404 „ „ „ 30,3 ccm N ($t = 18^0$; $b = 759$ mm)
3. 0,2421 g S. gaben 0,0827 g H_2O; 0,2191 g CO_2
4. 0,1547 „ „ „ 0,1375 g AgBr u. 0,0064 g Ag.

Gefunden:

C	=	—	24,44	—
H	=	—	3,8	—
Br	=	41,1	—	—
N	=	—	10,5	10,3

Es lag daher offenbar auch in diesem Falle ein Körpergemisch vor, da die gefundenen Werthe auf keine rationelle Formel stimmen.

4. Untersuchung über das Dibenzalaceton und über das m-Dinitrodibenzalaceton.

Ueber das Dibenzalaceton $\begin{matrix} C_6H_5CH = CH \\ C_6H_5CH = CH \end{matrix}\!\!>\!CO.$

Bei der Darstellung dieses Körpers verfuhr ich nach der Vorschrift von L. Claisen und A. Claparède[1]), indem ich zu einem gut abgekülten Gemenge von 20 Theilen Benzaldehyd, 6 Theilen Aceton und 40 Theilen Eisessig, 30 Theile concentrirte Schwefelsäure langsam zutröpfeln und sodann 6—8 Stunden in Eiswasser stehen liess. Nach dieser Zeit wurde das dunkelroth gefärbte Gemisch auf Eis gegossen, wobei sich eine anfangs rothbraune, nach dem Waschen mit Natronlauge gelbliche Masse abschied, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether rein war. Die Ausbeute betrug 50 %.

1) Ber. 1881, 2460.

Von dem so erhaltenen reinen Product wurden 3 g in 18 g Eisessig gelöst, und in diese Lösung, nach dem Zufügen von etwas Alkohol, Stickoxyde eingeleitet, wobei für gute Kühlung Sorge getragen war. Nach einigen Minuten wurde ein Theil in Wasser gegossen; in den Rest der Flüssigkeit wurde noch 5 Minuten lang eingeleitet. Sodann wurde derselbe einige Stnnden stehen gelassen und schliesslich, da keine Ausscheidung eines festen Körpers erfolgte, ebenfalls in Wasser gegossen. In beiden Fällen erwiesen sich die ausfallenden Körper als unveränderte Substanz.

Ueber das m-Dinitrodibenzalaceton

$$C_6H_4 \overset{\diagup NO_2}{} - CH = CH - CO - CH = CH - C_6H_4NO_2$$

Dieser Körper war bisher noch nicht bekannt. Seine Darstellung gelang nach derselben Methode, wie die des einfachen Dibenzalacetons. Ich modificirte indessen das Verfahren in der Weise, dass ich zur Condensation nur sehr wenig Schwefelsäure in Anwendung brachte; 6 g m-Nitrobenzaldehyd wurden mit 1 g Aceton in 27 g Eisessig gelöst, und das so dargestellte Gemisch tropfenweis mit 5 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Sodann liess ich 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Krystalle, welche sich in dieser Zeit abgeschieden hatten, wurden abgesaugt, und die Mutterlauge noch etwa zehn Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei schieden sich nochmals reichliche Mengen eines festen Körpers aus. Dieselben wurden nach dem Erkalten von der Flüssigkeit getrennt und mit den zuerst ausgefallenen vereinigt. Das so gewonnene Product zeigte sich in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, nur von siedendem Eisessig wurde es in geringem Masse aufgenommen. Beim

Umkrystallisiren aus diesem Medium schied es sich in mikroskopisch kleinen, gelb gefärbten Krystallen aus, die bei 232—233° glatt schmolzen. Die gelbe Farbe erwies sich als für den Körper charakteristisch, da beim nochmaligen Umkrystallisiren die Mutterlauge farblos war, während die Krystalle selbst nichts von ihrer gelben Färbung eingebüsst hatten. Der hohe Schmelzpunkt liess schon an sich vermuthen, dass ein Dibenzalaceton vorlag. Die ausgeführten Analysen bestätigten diese Annahme.

1. 0,1638 g S. gaben 0,0595 g H_2O; 0,3777 g CO_2
2. 0,1624 „ „ „ v = 12,3 ccm N (t = 14°; b = 745 mm).

Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_5$:	Gefunden:
C = 62,96	C = 62,81
H = 3,70	H = 4,0
N = 8,64	N = 8,73

Eine Einwirkung von N_2O_3 bezw. N_2O_4 auf die Verbindung konnte nicht constatirt werden. Da der Körper sich nur in heissem Eisessig löste, durfte man von vornherein dieses negative Ergebniss erwarten.

5. Verhalten des Dichlordiphenylaethylens

$(C_6H_5)_2>C = C<{}^{Cl}_{Cl}$ **gegen Stickoxyde.**

1 g des Körpers wurde in der Kälte in Aether gelöst, und in langsamen Strome die Dämpfe, welche sich bei der Einwirkung von As_2O_3 auf Salpetersäure bilden, eingeleitet. Es trat eine anfangs grüne, später blaue Färbung ein, was auf das Eintreten der gewünschten Reaction schliessen liess. Die Untersuchung des Reactionsgemisches ergab indessen, dass keine Veränderung mit dem angewanden Material vor sich gegangen war.

4

Vorstehende Arbeit wurde in dem chemischen Institute zu Göttingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor O. Wallach angefertigt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Wallach für das freundliche Interesse, mit welchem derselbe stets meine Untersuchungen geleitet und gefördert hat, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

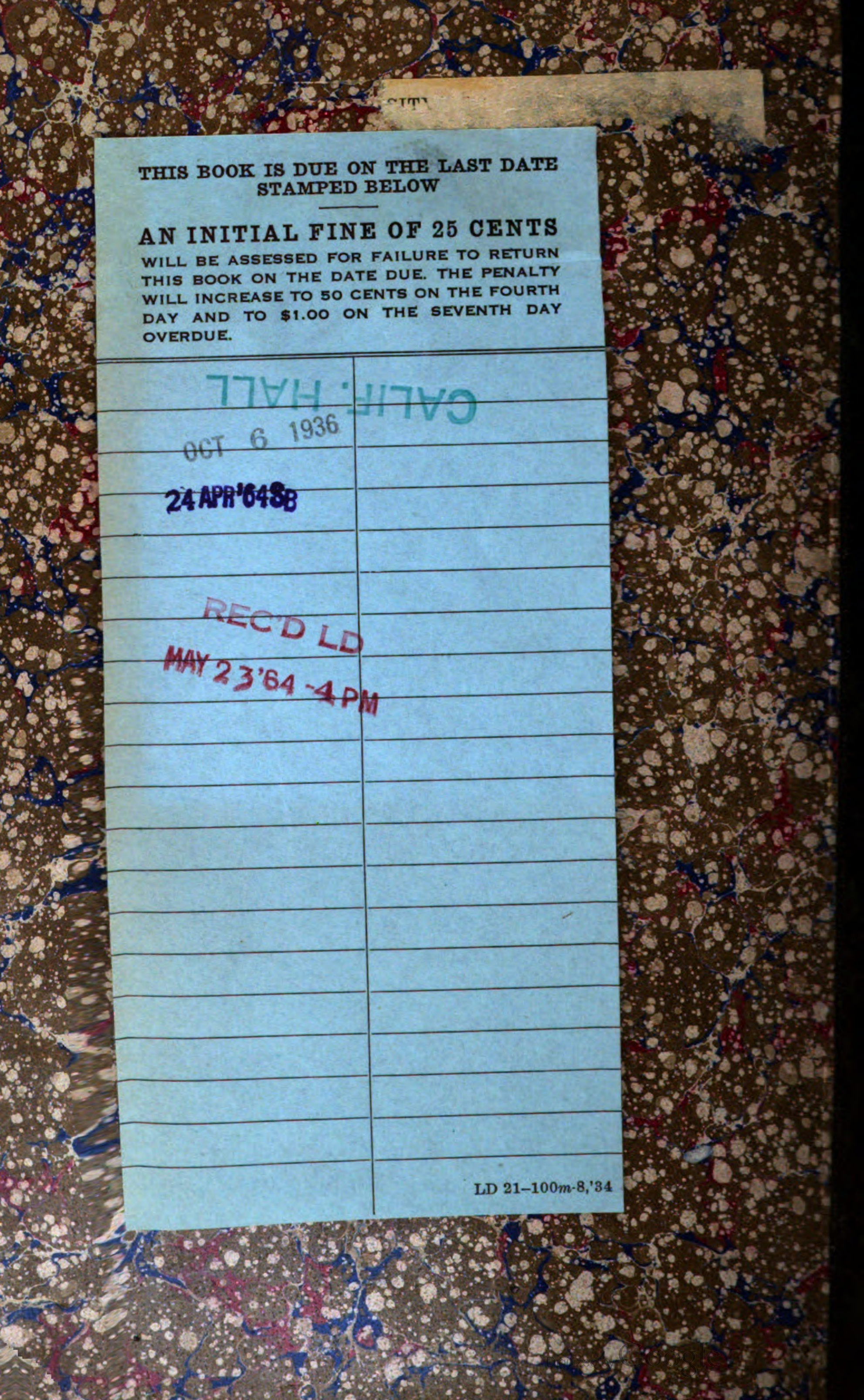
Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Dietrich Busse, wurde am 25. September 1867 zu Rade, Kreis Blumenthal, Provinz Hannover, geboren und bin evangelischer Konfession.

Von meinem 11. Lebensjahre an besuchte ich das Realgymnasium zu Vegesack und widmete mich nach Absolvirung dieser Schule Ostern 1887 in Göttingen dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie.

Als meine Lehrer verehre ich die Herren

Geheimrat Prof. Dr. V. Meyer,
Prof. Polstorff,
„ Gattermann,
„ v. Buchka,
„ Wallach,
„ Riecke,
„ Tollens,
„ Lehmann.


THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW
AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.
CALIF. HALL
OCT 6 1936
24 APR'64SB
REC'D LD
MAY 23'64 -4 PM
LD 21-100m-8,'34